



氧弹燃烧-离子色谱法测定电子产品中的卤素

摘要: 采用离子色谱法测定电子产品中的卤素。样品采用氧弹燃烧法处理,然后用(4.25mmol/L NaHCO₃+4.5mmol/L Na₂CO₃)吸收液吸收,定容后过滤待测。在0.5~2.5mg/L范围内,F⁻、Cl⁻、Br⁻浓度与峰面积呈良好线性关系。两份扬声器底座、鼓膜和两种通信线缆样品经氧弹燃烧后测定F⁻、Cl⁻、Br⁻含量,结果满意。该方法可用于扬声器底座、鼓膜、电力及通信线缆、连接器、PCB板等电子产品中的卤素分析。

关键词: 离子色谱; 氧弹燃烧; 卤素; 扬声器底座和鼓膜; 通信线缆

1. 前言

卤化物广泛存在于印刷电路板、焊接掩膜、模塑化合物、连接器,以及其他常见的电子产品中,主要作用是阻燃剂。目前,大部分电力及通信电缆均含有卤素,这种线缆燃烧时会散发出毒雾状化学物质。一旦发生火灾,线缆燃烧产生的酸性气体将损伤人们的鼻、口腔和喉咙,烟雾还容易使人迷失方向,难以逃离火灾现场。另外,含有卤素的电路板和电子产品在不完全燃烧的情况下会产生许多副产物,包括二恶英和呋喃类化合物,这些物质对环境及人体的健康都具有潜在的危害。现在,人们对卤素问题的关注日益增加,并积极在电子产品中限制卤素的使用。对于许多不同来源的卤素,以及低水平卤素含量的最低限度要求,大多数机构采用国际电工委员会所规定的含量水平,作为其最终装配产品的要求。具体要求是:氯化物<900ppm; 溴化物<900ppm; 总卤<1500ppm。本文采用氧弹燃烧-离子色谱法,建立扬声器底座、鼓膜、通信线缆中的卤素测定方法。

本文选用电子类产品中的一种扬声器的底座、鼓膜、通信线缆作为测试样品,参照欧盟标准14582^[1]中的氧弹燃烧法对样品进行处理。结果表明,平行性良好,该方法可用于扬声器底座、鼓膜、电力及通信线缆的无卤素分析。

2. 实验部分

2.1 仪器

IC-2800型离子色谱仪,配有电导检测器、电化学自动再生抑制器、全PEEK材料低脉冲并联式双活塞往复泵、六通进样阀、在线脱气机等。前处理设备(鹤壁市先科煤质仪器有限公司):氧弹、充氧器、点火控制器等。

2.2 试剂

标准贮备液:F⁻、Cl⁻、Br⁻(国家标准物质研究中心,1000mg/L)。Na₂CO₃、NaHCO₃均为优级纯,溶液均用电阻率为18.2MΩ的超纯水配制。氧气为高纯氧气(>99.999%)。

2.3 色谱条件

色谱柱: Allsep 51207 阴离子分析柱,EW-AG 保护柱;淋洗液: 0.9mmol/L Na₂CO₃+0.85mmol/L NaHCO₃溶液,进样体积: 20μL,流速: 2.0mL/min。

3. 分析步骤

3.1 吸收液的配制

分别精密称取0.477g Na₂CO₃、0.357g NaHCO₃至1000ml的容量瓶中,加超纯水适量,溶解后用超纯水稀释至刻度,摇匀即得吸收液。

3.2 样品制备

样品来源: 深圳市众达电线有限公司; 东莞市瑞波电子有限公司。

将扬声器拆解，取出底座和鼓膜；用剥线钳取下两种线缆的外绝缘层，并分别剪成约1mm×1mm大小，称取样品0.2g（精确到0.0001g）用称量纸包住，系上棉线放入坩埚中；拧开氧弹盖子，取一根约9cm长的点火丝，两端挂在两根有斜缝的装点火丝的杆上，并打活结；将上述棉线在点火丝上绕一圈并打结；在氧弹内加入20ml-30ml吸收液，拧紧氧弹盖；将充氧器接在氧气瓶上，把氧气导管接在氧弹上，缓缓打开气阀，限压在3.0MPa，往氧弹内充入氧气，然后用放气阀放气，连续充气放气3次或以上赶出氧弹内的氮气，然后充氧气，当压力表的指针为3.0MPa时停止充氧；将氧弹放入点火控制器的冷却箱中点火；按住点火开关3秒后，关闭电源，取下氧弹，并不时摇晃氧弹，使吸收更完全。

吸收完毕后，用放气阀放气，拧开氧弹盖子，用新煮沸过的超纯水分三次冲洗坩埚、点火丝杆、氧弹盖子内表面和氧弹内壁，并将清洗溶液过滤后转移至250ml容量瓶内，用超纯水稀释至刻度，摇匀。将该溶液经0.45或0.22μm滤膜过滤后待测。

3.3 空白样品制备

称取与3.2中所用相同重量的称量纸和棉线，然后按照3.2中的方法制备空白样品。

3.4 标准曲线的绘制

分别精密量取F⁻、Cl⁻、Br⁻的标准贮备液50、100、150、200、250μL至100ml容量瓶中，用超纯水定容，制成浓度分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5mg/L的系列混合标准溶液。

取上述标准工作液，分别注入离子色谱仪，记录色谱图，以峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标绘制F⁻、Cl⁻、Br⁻的标准曲线（见图1、2、3），三种阴离子的线性方程、相关系数见表1。

实验结果表明，F⁻、Cl⁻、Br⁻浓度在0.5~2.5mg/L的标准曲线线性关系良好。

表1 三种阴离子的线性方程、相关系数和相对标准偏差

项目	浓度范围 (mg/L)	回归方程	RSD (%)	相关系数 (r)
F ⁻	0.5~2.5	$Y^* = 124251.36X^* + 0.00$	0.71	0.99979
Cl ⁻	0.5~2.5	$Y^* = 73469.64 X^* + 0.00$	0.69	0.99936
Br ⁻	0.5~2.5	$Y^* = 30720.22 X^* + 0.00$	0.55	0.99981

Y: 峰面积 X: 质量浓度

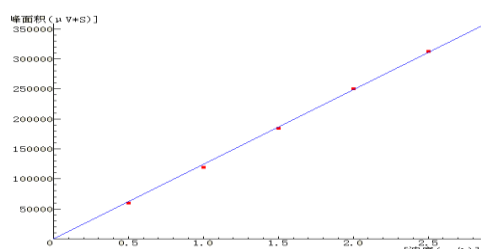


图1 F⁻标准曲线

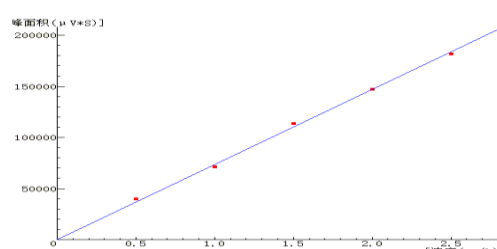


图2 Cl⁻标准曲线

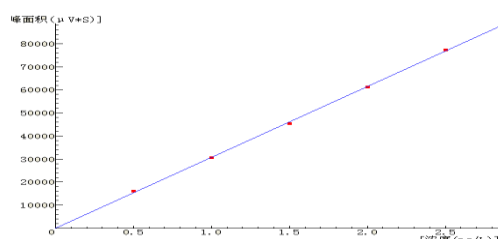


图3 Br⁻标准曲线

3.5 样品测定

定性分析：用注射器手动进样20 μ L，根据保留时间确定离子种类，出峰顺序：F⁻、Cl⁻、Br⁻。

定量分析：测量各阴离子对应的峰面积，减去称量纸和棉线的空白值，用外标法定量。

4. 分析结果

取3.3项中制备的空白样品，F和Cl的二次平均值分别为0.1107和0.3124 ppm，Br没有检出。

取底座（黑色硬质塑料）、鼓膜（黑色纱网）、两种线缆外绝缘层并剪碎，按照3.2项制备样品各2份，进样测定（样品经过滤后测定），结果见表2。标准品和实际样品色谱图如图4—图9所示。

表2 样品卤素测定结果

样品		F(mg/kg)	Cl(mg/kg)	Br(mg/kg)
底座	1#	27.97	362.43	未检出
	2#	22.42	224.49	未检出
	平均值	25.20	293.46	
鼓膜	1#	94.06	785.31	未检出
	2#	116.04	631.86	未检出
	平均值	105.05	708.58	
黄色线缆	1#	5.27	461.51	未检出
	2#	7.10	401.17	未检出
	平均值	6.19	431.34	
绿色线缆	1#	41.40	273.50	未检出
	2#	20.08	201.57	未检出
	平均值	30.74	237.54	

5. 标准品和样品色谱图：

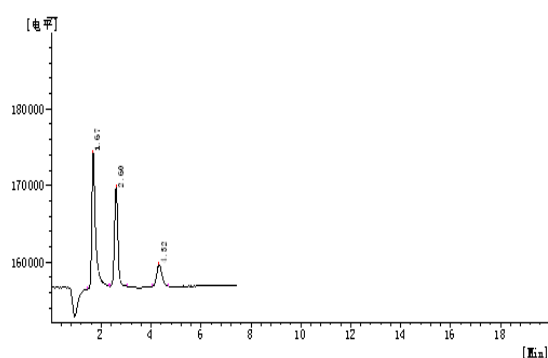


图4 1.5mg/L标准溶液的色谱图

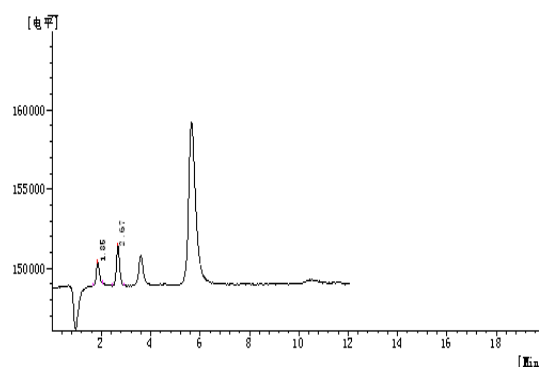


图5 称量纸和棉线空白的色谱图

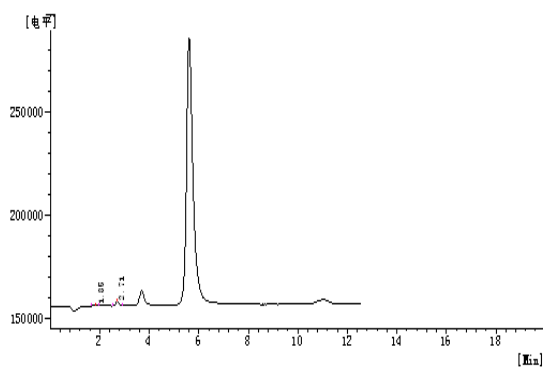


图6 底座的色谱图

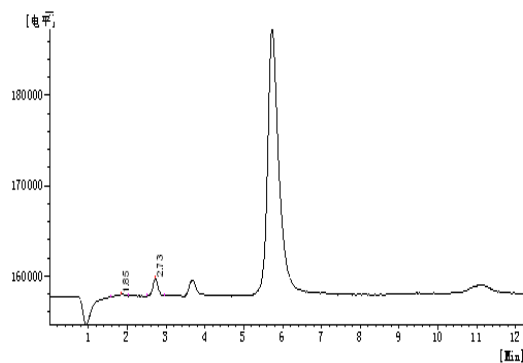


图7 鼓膜的色谱图

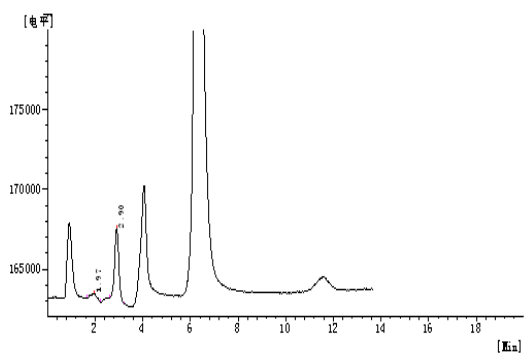


图8 黄色线缆的色谱图

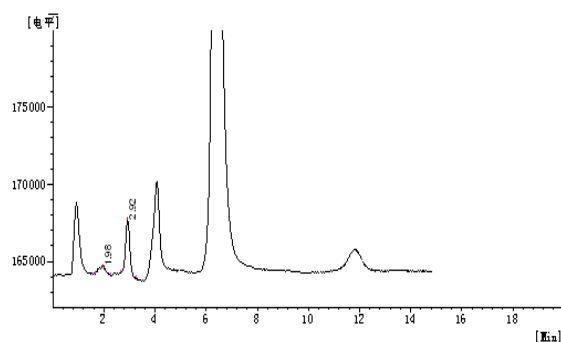


图9 绿色线缆的色谱图

6. 结论

本文采用氧弹燃烧-离子色谱法测定电子类产品中的卤素，结果表明，两份扬声器底座、鼓膜、两种通信线缆样品测得的F⁻、Cl⁻、Br⁻三种离子的平行性良好，该方法可用于扬声器底座、鼓膜、电力及通信线缆、连接器、PCB板等电子产品中的卤素分析。具有一定的实用和推广价值。

参考文献

- [1] EN 14582